

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-135351  
(43)Date of publication of application : 24.05.1990

(51)Int.CI. G03F 7/105  
C08F 2/46  
C08F 20/20  
C09D 11/10  
G03F 3/10  
G03F 7/004  
// C09D 4/00  
C09D 4/02

(21)Application number : 01-235508  
(22)Date of filing : 11.09.1989

(71)Applicant : HOECHST AG  
(72)Inventor : ZERTANI RUDOLF  
MOHR DIETER  
RODE KLAUS  
FRASS WERNER  
JOERG KLAUS

(30)Priority  
Priority number : 88 3830914 Priority date : 10.09.1988 Priority country : DE

## (54) PHOTOPOLYMERIZABLE MIXTURE, RECORDING MATERIAL PRODUCED FROM SAME AND PRODUCTION OF COPY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To form an image having a high absorption factor by washout development by incorporating a polymer binder, acrylic ester or alkacrylic ester of polyol and a specified optical initiator or a combination of the initiator.

CONSTITUTION: This mixture contains a polymer binder, acrylic ester or alkacrylic ester of polyol having at least one photooxidizable group and a compd. capable of initiating polymn. under the action of light in the spectral region of 450-650nm or a combination of the compd. At least one kind of compd. absorbing light in a region of  $\leq 450\text{nm}$  or having such an absorption range in exposure and having an optical density of at least 2.0 as a mixture in  $2\mu\text{m}$  thickness may further be incorporated into the compd. capable of initiating polymn. An image having a high absorption factor in a spectral region of chemical rays of  $\leq 450\text{nm}$  is formed by washout development.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

FP04-0343-  
00100-XX  
'05.2.08  
SEARCH REPORT

2/5

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-135351

⑬ Int. Cl. 5

G 03 F 7/105  
C 08 F 2/46  
20/20

識別記号

MDH  
MMV

府内整理番号

7124-2H  
8215-4J  
8620-4J※

⑭ 公開 平成2年(1990)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全17頁)

⑮ 発明の名称 光重合性混合物、それから作製された記録材料、及びコピーの製造方法

⑯ 特願 平1-235508

⑯ 出願 平1(1989)9月11日

優先権主張 ⑯ 1988年9月10日 ⑯ 西ドイツ(DE)⑯ P3830914.9

⑰ 発明者 ルドルフ、ツエルタニ ドイツ連邦共和国マインツ-ブレツツエンハイム、ミヒヤエル-ミュラー-リング、37

⑰ 発明者 ディーター、モール ドイツ連邦共和国ブーデンハイム、ユーボンナー、シュトラーセ、8

⑯ 出願人 ヘキスト、アクチエン ゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、80

⑯ 代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名  
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

光重合性混合物、それから作製された  
記録材料、及びコピーの製造方法

ける露光混合物の光学密度が  $2 \mu m$  の層厚において少なくとも 2.0 であることを特徴とする光重合性混合物。

2. 光酸化性基がアミノ、尿素、チオ或いはエノール基である請求項1に記載の光重合性混合物。

3. 化合物(c)として光還元性色素を含有する請求項1に記載の光重合性混合物。

4. 光還元性色素がキサンテン、チアジン、ビロニン、ホルフィリン或いはアクリジン色素である請求項3に記載の光重合性混合物。

5. 化合物(c)として露光時に上記アクリル酸エステル或いはアルカクリル酸エステル(b)の重合を開始することができるフリーラジカルを生成する化合物を含有する請求項3に記載の光重合性混合物。

6. バインダー(a)が水に不溶性であるが水性・アルカリ性浴液に可溶である請求項1に記載の光重合性混合物。

7. 20~85重量%のバインダー(a)、

2. 特許請求の範囲

1. 必須成分として、

(a) 重合体状バインダー、

(b) 少なくとも1個の光酸化性基を有する多価アルコールのアクリル酸エステル或いはアルカクリル酸エステル、

(c) 450~650 nm のスペクトル領域における光の作用の下に上記化合物(b)の重合を開始することができる化合物或いは化合物の組合せ、

を含有し、更に450 nm より下の領域における光を吸収するか或いは露光時に混合物中にそのような吸収範囲を有する化合物を形成する少なくとも1種の化合物(d)を含有して、この範囲にお

## 特開平2-135351 (2)

10～75重量%のアクリル酸エスチル或いはアルカクリル酸エスチル(b)、0.05～20重量%の感光性重合開始剤(c)及び5～40重量%の上記化合物(d)を含有する請求項1に記載の光重合性混合物。

8. 層支持体及び光重合性層を含んでなり、該光重合性層が請求項1～7のいずれかよりなることを特徴とする光重合性記録材料。

9. 層支持体が透明である請求項8に記載の記録材料。

10. 層支持体の裏面に適用され、450nmより下のスペクトル領域における光に感光性である追加の感光性層を含んでなる請求項9に記載の記録材料。

11. 追加の感光性層が多色プリントの基本色の一つを有する色素或いは顔料を含有し、及びそれが層支持体から受容シートに転移されることのできるものである請求項10に記載の記録材料。

12. 層支持体が化学線に対して不透光性であり、光重合性層の下で支持体の上にもう一つの

層が設けられ、該層が450nmより下のスペクトル領域の光に対して感光性であり、かつ光重合性層に用いられる現像液に不溶性である請求項8に記載の記録材料。

13. 光重合性層が大気酸素に対して低い透光性を有する被覆層により保護されている請求項8に記載の記録材料。

14. 光重合性層を450nmより上の波長の光を用いて像板露光し、非画像領域を現像液で洗い流し、得られたネガ像を感光層を450nmより下のスペクトル領域の光に露光するためのマスターとして用いることを特徴とする請求項8に記載の記録材料によりコピーを製造する方法。

15. A) 請求項11に記載の感光性材料の光重合性層を450nmより上の波長の光を用いて画像露光し、

B) この材料を露光工程の前或いは後のいずれかにおいて追加の感光性層と共に、受容シートに積層し、

C) 光重合性層の未露光部分を洗い流し、

D) 追加の感光性層を450nmより低い波長の光を用いて透明層支持体及びマスターとして働く現像された光重合性層を通して露光し、

E) 層支持体を現像光重合性層と共に追加の感光性層から剥離し、

F) 追加の感光性層を非画像領域を洗い流すことにより現像すること、並びに

工程A)～F)を、その追加の感光性層がもう一つの基本色で染色される更に少なくとも一つの感光性記録材料を用いて繰り返すことを特徴とする多色印刷用カラーブルーフィング方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の背景〕

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は必須成分として、

(a) 重合体状バインダー、  
(b) 多価アルコールのアクリル酸エスチル或いはアルカクリル酸エスチル、  
(c) 光開始剤或いは光開始剤の組合せ、

を含有する光重合性混合物に、また層支持体及び該混合物よりなる光重合性層を含んでなる対応する記録材料に、関する。

## &lt;従来の技術&gt;

上記一般的タイプの混合物及び材料は公知であり、例えば印刷板及びフォトレジストを製造するために用いられている。公知の混合物は一般的に近紫外領域において感光性であるが、しかし、それらの感光性は例えば中間マスター或いはカラーブルーフィングフィルムの製造に必要とされる光吸収性物質の添加により実質的に低下する。

複写に用いられるマスターは、殆どの場合において、極めて高価であるという欠点を有するハロゲン化銀材料に基づいている。従って、現像時に黄色或いは黒色アゾ色素を与える感光性ジアゾタイプ材料がマイクロフィルムなどのハロゲン化銀オリジナルの複製に用いられている。更にUV吸収剤を含有するこの種のジアゾタイプ材料は、西獨国特許公告第1,286,897号明細書に開示されている。この方法を用いると、位かに限

## 特開平2-135351 (3)

られた画像コントラストが達成されるに過ぎず、更にジアゾタイプの材料に基づくフィルムは、バックグランドの変色の傾向を有する。

西独国特許公開第15 72 085号明細書には、o-キノンジアジド類及び1より上の光学密度を有する色顔料を含む感光性層を含有する銀画像を複製するための感光性材料が記載されている。この材料はそれが感光性である同一のスペクトル領域において吸光するが、この材料の感光性は実用には不適切である。

米国特許第3, 218, 167号明細書には、その感光性層が色素の添加により強く着色される光重合性記録材料が開示されている。その用いられている色素は、光開始剤の活性化領域においてできるだけ少ない光を吸収するものである。この材料は良好な視覚コントラストを示す画像を与えるが、しかし、これらの画像はマスターとして適当でない。

米国特許第3, 353, 955号明細書は、同様な光重合性材料に関するものであるが、この光

重合性材料は現像されると露光及び未露光層部分の支持体フィルムへの異った接着性の結果としての画像を与えるものである。(剥離プロセス)。この材料は、化学線スペクトル領域において高密度に光吸収性である層を有する。感光性がかなり低下しているので、感光性層の上部部分のみが完全に重合するに對し、下部層部分における様分化は低くて洗い流しによる現像には不十分である。剥離現象は、比較的低い解像度の画像を与える。

又、露光及び未露光領域の異った粘着性を利用して、露光材料をトナー粉末で、(必要に応じて昇温下に)現像することにより光重合性材料から高光吸収性の画像を得ることも公知である。この方法は、米国特許第3, 060, 024号、米国特許第3, 060, 025号、及び米国特許第3, 620, 726号各明細書に記載されている。このように生成する画像は、同様に限られた程度でのみ解像されているに過ぎない。

カラーブルーフィングフィルムも又上記方法を用いて製造及び処理されている。殆どの場合に

おいて、オリジナルの色の真の表現は、所望色に完全に染色されている層を用いる洗い流し現象によってのみ達成することができる。ここでも又、少なくともスペクトルの短波領域において吸収性を有する色の感光性が相当に低下する。

従来のドイツ特許出願

P 37 10 279, 6号、

P 37 10 281, 8号及び

P 37 10 282, 6号明細書には、重合体バインダー、光酸化性基を有する重合性アクリレート或いはアルカクリレート、及び光開始剤或いは光開始剤組合せ、特に光還元性色素及び必要に応じてある種の光感光性トリクロロメチル化合物、及び必要に応じて更にフリーラジカル生成性共開始剤を含んでなる光重合性混合物が開示されている。これらの混合物は、特に可視光線の長波領域即ち450 nmを越える領域における高い光密度により区別される。これらの出願は、それに記載される混合物への強光吸収性物質、特にUV吸収剤、の添加について述べていない。

## 【発明の概要】

## &lt;発明が解決しようとする課題&gt;

本発明の目的は450 nmより下の化学線スペクトル領域における高吸収率の画像が洗い流し現像により得られ、且つそれにも拘らず露光時の高感光性により区別される光重合性混合物及び記録材料を提供することである。

## &lt;課題を解決するための手段&gt;

本発明によれば、必須成分として、

(a) 重合体状バインダー、

(b) 少なくとも1個の光酸化性基を有する、多価アルコールのアクリル酸エステル或いはアルカクリル酸エステル、及び

(c) 450~650 nmのスペクトル領域の光の作用の下で化合物(b)の重合を開始するとのできる化合物或いは化合物の組合せ、を含んでなる光重合性混合物が提供される。

本発明の化合物は、それが更に450 nmより下の領域の光を吸収するか露光時にそのような吸収範囲を有する化合物を混合物に形成してこの範

## 特開平2-135351 (4)

四の露光混合物の光密度が $2 \mu\text{m}$ の層厚において少なくとも $2.0$ であるような少なくとも $1$ 種の化合物(d)を含有することを特徴とする。

本発明に従えば、層支持体及び光重合性層よりなる光重合性記録材料も又提案され、該記録材料は該光重合性層が上記組成を有する混合物よりなることを特徴とする。

本発明に従えば、更に上記記録材料を用いるコピーの製造方法が提案され、この方法は、光重合性層を $450\text{nm}$ より上の波長の光に像様露光させ、非画像領域を現像液で洗い流し、そして得られたネガを $450\text{nm}$ より下のスペクトル領域の光に感光性層を露光するためのマスターとして用いることを特徴とする。

本発明のもう一つの実施態様に従えば、多色印刷カラーブルーフィング方法が提案され、その方法においては、

A) 上記タイプの感光性記録材料の光重合性層が $450\text{nm}$ より上の波長の光を用いて像様に露光される。ここで、該記録材料は、透明の、好ま

しくは柔軟性の一時的層支持体を含んでなるものであり、そしてこの一時的支持体はその裏面に $450\text{nm}$ より下のスペクトル領域の光に感光性であり、多色印刷の基本色の一つを有する色素或いは顔料を含有し、かつこの一時的支持体から最終的受容シートに転移可能である追加の感光性層を含むものである。

B) この材料は、露光工程の前或いは後のいずれかに、追加の感光性層を有する表面と共に受容シートに積層される。

C) 光重合性層の未露光部分が洗い流される。

D) 追加の感光性層が $450\text{nm}$ より下の波長の光を用いて透明な一時的支持体を通して、またマスターとして働く現像された光重合性層を通して、露光される。

E) 透明な一時的支持体が現像された光重合性層と共に追加の感光性層から剥離される。

F) 追加の感光性層が非画像領域を洗い流すことにより現像される。そして

工程A) ~F) がその追加の感光性層がもう一

つの基本色により染色される更に少なくとも一つの感光性記録材料を用いて繰り返される。

本発明の記録材料は、各種実施態様において存在することができる。

<本発明の効果>

この光重合性混合物を透明支持体に適用して、それを $450\text{nm}$ より下のスペクトル領域において感光性である材料のマスターの製造に用いることが可能である。

本発明の混合物は、又追加の感光性層としてUV-感光性層を有する材料に適用することも可能である。本発明において特許請求されている組成を有する光重合性層は、 $450\text{nm}$ を越える、特に $450\sim650\text{nm}$ の、波長の可視光線を用いて露光され、引続いて現像される。画像形状(configuration)の現像された層はUV-感光性層の露光のための露光型紙(stencil)として役立ち、それはオリジナル無しに $450\text{nm}$ 未満の波長の光を用いて行われる。層支持体が光に対して不透過性である場合は、本発明による混合物か

らなる層は第一の感光性層上に設けなければならない。透明層支持体が用いられる場合には、本発明による混合物は、支持体の裏側に適用することもできる。この場合には、UV-感光性層を現像前或いは後に永久支持体に積層により転移させることができる。このようにして、カラーブルーフィング操作の過程において数工程で多色ブルーフを永久支持体上に累積することができる。

本発明の光重合性混合物から調製される層は、一般的に $0.5\sim10\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim6\mu\text{m}$ 、の厚みを有する。 $2\mu\text{m}$ 厚みの層の光学密度は、少なくとも $2$ であるべきであり、より薄い層についてはそれぞれの層の光学密度が少なくとも $2$ であるようにUV-吸収化合物の濃度が増加されなければならない。これらの層は、可視スペクトル領域、特に $450\sim650\text{nm}$ において高い感光性であることで区別され、それらはこの範囲における完全な硬化を達成するために $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下のエネルギーを必要とするに過ぎない。

## 特開平2-135351 (5)

## 〔発明の具体的説明〕

本発明による混合物の成分 a)、b) 及び c) は、上記從来の西独出願及び又先願の西獨特許出願 P 37 38 864. 9 及び P 38 24 903. 0 号明細書に詳細に説明されている。

## &lt;化合物 (b)&gt;

本発明の目的のために適した重合性の化合物 (b) は、少なくとも 1 個の光酸化性基及び必要に応じて少なくとも 1 個のウレタン基を分子中に含有する、一価或いは多価アルコール類のアクリル酸エステル或いはアルカクリル酸エステル類である。

適当な光酸化性基は、特にアミノ基、尿素基、チオ基であり、それらは複素環の構成成分であってもよく、そしてエノール基である。そのような基の具体例としては、トリエタノールアミノ、トリフェニルアミノ、チオ尿素、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、アセチルアセトニル、N-フェニルグリシン、及びアスコルビン酸基など

X<sup>1</sup> は、炭素数 2 ~ 12 の飽和炭化水素基であり、

X<sup>2</sup> は、5 個までのメチレン基が炭素原子により置換されてよい、(C+1) 倍の飽和炭化水素基である。

D<sup>1</sup> 及び D<sup>2</sup> は、各々炭素数 1 ~ 5 の飽和炭化水素基である。

E は、炭素数 2 ~ 12 の飽和炭化水素基、環員として 2 個までの N、O 或いは S 原子を含有してよい環員数 5 ~ 7 の環状脂肪族基、炭素数 6 ~ 12 のアリーレン基或いは環員数 5 ~ 6 の複素環芳香族基である。

a は、0 或いは 1 ~ 4 の整数であり、

b は、0 或いは 1 であり、

c は、1 ~ 3 の整数であり、

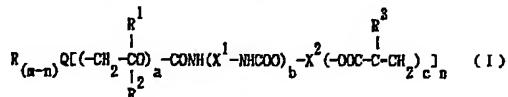
m は、Q の原子価に応じて 2、3 或いは 4 であり、

n は、1 ~ m の整数であり、

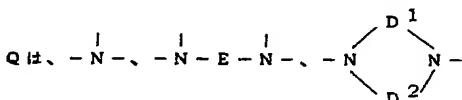
同一の定義の全ての記号は、同一であるか或いは相互に異なるものである。

どが挙げられる。一級、二級及び三級アミノ基を有する重合性化合物が好ましい。

光酸化性基を有する化合物の具体例は、下記一般式 I で表わされるアクリル酸エステル及びアルカクリル酸エステル類である。



〔式中、



或いは -S- である。

R は、アルキル、ヒドロキシアルキル或いはアリール基である。

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、各々水素原子、アルキル基或いはアルコキシアルキル基であり、

R<sup>3</sup> は、水素原子或いはメチル或いはエチル基である。

一般式 I の化合物において、R 基或いは式中大括弧内に示されるタイプの基が 1 個より多くて、これらの基が中心基 Q に結合される場合には、これらの基は相互に異り得る。

Q の全ての置換基が重合性基であるもの、即ち m が n である化合物、が一般的に好ましい。

一般的に、1 以下の基 a は 0 であり、好ましくは a は 1 である。

アルキル或いはヒドロキシアルキル基 R は、一般的に 2 ~ 8 個、好ましくは 2 ~ 4 個、の炭素原子を有する。アリール基 R は一般的に単核或いは二核であり得るが、好ましくは单核であり、炭素数 5 までのアルキル或いはアルコキシ基或いはハロゲン基により置換されてよい。

アルキル及びアルコキシアルキル基 R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、1 ~ 5 個の炭素原子を含有し得る。

R<sup>3</sup> は、好ましくは水素原子或いはメチル基であり、特にメチル基である。

X<sup>1</sup> は、好ましくは炭素数 4 ~ 10 の直鎖或いは分岐鎖脂肪族或いは環式脂肪族基である。

特開平2-135351 (6)

$X^2$  は、好ましくは、その5個までが酸素原子により置換されてよい2~15個の炭素原子を有する。純粹な炭素鎖の場合には、一般的に炭素数2~12、好ましくは2~6、のものが用いられる。 $X^2$  は又炭素数5~10の環式脂肪族基、特にシクロヘキシレン基、であることができる。

$D^1$  及び  $D^2$  は同一或いは異り、2個の窒素原子と共に5~10個、好ましくは6個、の環員数の飽和複素環を形成する。

アルキレン基  $E$  は、好ましくは2~6個の炭素原子を有し、アリーレン基  $E$  は好ましくはフェニレン基である。好ましい環式脂肪族基はシクロヘキシレン基であり、好ましい芳香族複素環はN或いはSをヘテロ原子として有し、5~6個の環員数を有するものである。

$C$  の値は、好ましくは1である。

各基中に2個のウレタン基を含有する一般的Iの重合性化合物 ( $b=1$ ) は、遊離ヒドロキシル基を含有するアクリル酸或いはアルキルアクリル酸エステル類を常法により同一モル量のジイソシ

アネート類と反応させ、過剰のイソシアネート基をヒドロキシアルキルアミン類、N,N-ビスヒドロキシアルキルビペラジン類或いはN,N,N',N'-テトラヒドロキシアルキルアルキレンジアミン類（各々において個々のヒドロキシアルキル基がアルキル或いはアリール基Rにより置換されていてもよい）と反応させることにより製造される。aが0である場合には、その結果は尿素基である。

ヒドロキシアルキルアミン出発材料の具体例は、トリエタノールアミン、N-アルキル-N-ジ（ヒドロキシアルキル）アミン、ジエタノールアミン、トリス（2-ヒドロキシプロピル）アミン及びトリス（2-ヒドロキシブチル）アミンである。

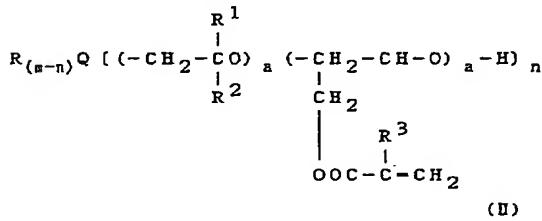
ジイソシアネート出発材料の具体例は、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート及び1,1,3-トリメチル-3-イソシアナトメチル-5-

イソシアナトシクロヘキサンである。

用いられるヒドロキシ基含有エステル類は、特にヒドロキシエチルメタクリレート及びヒドロキシプロピルメタクリレート（ロ或いはイソ）及び対応するアクリレート類である。

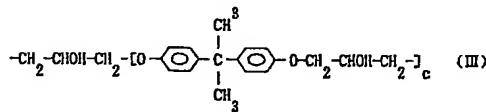
$b$  が0である一般式Iの重合性化合物は、上記ヒドロキシアルキルアミノ化合物をイソシアナート含有アクリル酸或いはアルキルアクリル酸と反応させることにより製造される。用いられるイソシアナート含有エステルは特にイソシアナトエチル（メタ）アクリレートである。

光酸化性基を有する更に適當な化合物は、一般式IIの化合物である。



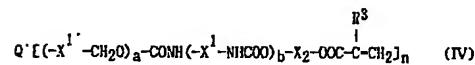
【式中、Q、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、a、m及びnは各々先に定義した通りであり、Qは更に

$\begin{array}{c} | \\ -N-E'-N- \end{array}$  であり得る。ここにE'は下記一般式IIIの基である。



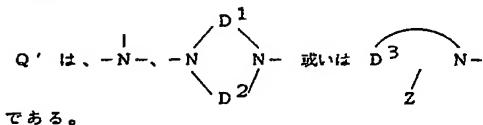
一般式IIの化合物は、ヒドロキシアルキル（アルク）アクリレート類の代りに対応するグリシジル（アルク）アクリレート類を用いる以外は、一般式Iと同様にして製造される。

光酸化性基を有する更に適當な化合物は、下記一般式IVで表わされるアクリル酸及びアルカクリル酸エステル類である。

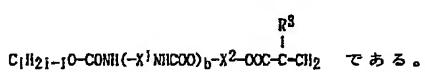
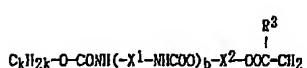


## 特開平2-135351 (7)

〔式中、



である。

 $X^1$  は、  $C_i H_{2i}$  或いは $D^3$  は、 空素原子と共に 5- 或いは 6-員環を形成する炭素数 4 ~ 8 の飽和炭化水素基である。 $Z$  は、 水素原子或いは次式で表わされる基である。(  $i$  及び  $k$  は 1 ~ 12 の整数である。 ) $n'$  は、  $Q'$  の原子価に応じて 1、 2 或いは 3 である。 $R^3$ 、  $X^1$ 、  $X^2$ 、  $D^1$ 、  $D^2$ 、  $a$  及び  $b$  は各々一般式 I において定義した通りであり、 同一定

義の全ての記号は同一であるか或いは相互に異り、 又  $Q'$  基上の少なくとも 1 個の置換基において  $a$  は 0 である)。

一般式 IV の化合物の中で、 少なくとも 1 個のウレタン基並びに尿素基を含有するものが好ましい。 尿素基は、 本発明の目的のためには次式の基である。



ここに、 空素の原子価は、 置換或いは非置換炭化水素基によって飽和されている。 しかしながら、 1 個の空素原子の一つの原子価が更にカルボニルアミド基 (CONH) に結合して、 ピューレット構造を生成することも可能である。

一般式 IV 中の記号  $a$  は好ましくは 0 或いは 1 であり、  $i$  は好ましくは 2 ~ 10 の数である。

一般式 IV の重合性化合物は、 一般式 I の化合物と同様にして製造される。

光吸収性基を有する重合性化合物に加えて、 少量の通常用いられる单量体を用いることができる。

具体例としては二価或いは多価アルコール類のアクリル酸及びメタクリル酸エステル類、 例えはエチレングリコールジアクリレート、 ポリエチレングリコールジメタクリレート、 トリメチロールエタン、 トリメチロールプロパン、 ベンタエリスリトール及びジベンタエリスリトール及び多価脂肪族アルコール類のアクリレート及びメタクリレート類、 或いは N- 置換アクリルアミド類及びメタクリルアミド類などが挙げられる。 又、 モノイソシアネート或いはジイソシアネートと多価アルコールの部分エステルとの反応生成物を用いることも有利である。 そのような单量体は西獨国特許公開 2, 064, 079 号明細書、 西獨国特許公開 2, 361, 041 号明細書及び西獨国特許公開 2, 822, 190 号明細書に記載されている。

光重合性基における光重合性の化合物の割合は、 一般的に非揮発性成分に基づき約 10 ~ 75 重量 %、 好ましくは 20 ~ 60 重量 %、 である。

&lt;バインダー (a) &gt;

適当なバインダー (a) の具体例としては、

(イ) 塩素化ポリエチレン、 塩素化ポリプロピレン、 (ロ) アルキル基が例えはメチル、 エチル、  $n$ -ブチル、  $i$ -ブチル、  $n$ -ヘキシル或いは  $2$ -エチルヘキシルであるポリ [(メタ) アクリレート類]、 (ハ) このアルキル (メタ) アクリレート類と少なくとも 1 種の单量体例えはアクリロニトリル、 塩化ビニル、 塩化ビニリデン、 スチレン或いはブタジエンとの共重合体、 (ニ) ポリ塩化ビニル、 塩化ビニル/アクリロニトリル共重合体、 ポリ塩化ビニリデン、 塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合体、 ポリ酢酸ビニル、 ポリビニルアルコール、 ポリアクリロニトリル、 アクリロニトリル/スチレン共重合体、 アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、 ポリスチレン、 ポリメチルスチレン、 ポリアミド類 (例: ナイロン-6)、 ポリウレタン類、 メチルセルロース、 エチルセルロース、 アセチルセルロース、 ポリビニルホルマール及びポリビニルブチラールなどが挙げられる。

特に適しているのは、 水に不溶性で、 有機溶媒

## 特開平2-135351 (8)

に可溶性で、かつ水性・アルカリ性溶液に可溶性或いは少なくとも膨潤性であるバインダーである。

特にカルボキシル含有バインダー、例えば(メタ)アクリル酸及び/又はその不飽和類似体例えばクロトン酸の共重合体、無水マレイン酸或いはそのモノエステル類の共重合体、ヒドロキシル含有重合体と無水ジカルボン酸との反応生成物、及びそれらの混合物、が挙げられる。

全部或いは部分的にイソシアネート類と反応した酸性OH原子を有する重合体の反応生成物、例えばヒドロキシル含有重合体と脂肪族或いは芳香族スルホニルイソシアネート類或いはホスフィン酸イソシアネート類との反応生成物、を用いることも可能である。

又、次のものも適当である。ヒドロキシル含有重合体、例えばヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレート類の共重合体、アリルアルコールの共重合体、ビニルアルコールの共重合体、ポリウレタン類或いはポリエステル類、及び又エポキシ樹脂類(それらは十分な数の遊離OH基を有するか

或いはそれらが水性アルカリ性溶性に可溶であるように変成されていることが必要である)、或いは芳香族的に結合したヒドロキシル基を有する重合体、例えば縮合性カルボニル化合物、特にホルムアルデヒド、アセトアルデヒド或いはアセトンとフェノール類との縮合生成物、或いはヒドロキシスチレン類の共重合体。最後に、(メタ)アクリルアミドとアルキル(メタ)アクリレート類との共重合体を用いることも可能である。

上記重合体は、特にそれらが500～200,000またはそれ以上、好ましくは1,000～100,000の分子量、及び10～250、好ましくは20～200の酸価、或いは50～750、好ましくは100～500のヒドロキシル値のいずれかを有する場合に適している。

好ましいアルカリ・可溶性バインダーは下記の通りである。

(メタ)アクリル酸とアルキル(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリロニトリルなどとの共

重合体、クロトン酸とアルキル(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリロニトリルなどとの共重合体、ビニル酢酸とアルキル(メタ)アクリレート類との共重合体、無水マレイン酸共重合体のエステル化生成物、ヒドロキシル含有重合体とジ-或いはポリカルボン酸類の無水物とのエステル化生成物、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類とアルキル(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリロニトリルなどとの共重合体、アリルアルコールと置換或いは未置換スチレン類との共重合体、ビニルアルコールとアルキル(メタ)アクリレート類或いは他の重合性不飽和化合物との共重合体、ポリウレタン類(但し、それらは十分な遊離OH基を有することを必要とする)、エポキシ樹脂類、ポリエスチル類、部分加水分解酢酸ビニル共重合体、遊離OH基を有するポリビニルアセタール類、エポキシ樹脂類、ポリウレタン類、部分加水分解酢酸ビ

ニル共重合体、ヒドロキシスチレン類とアルキル(メタ)アクリレート類などとの共重合体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、例えばノボラック類。

感光性層の重合体バインダーの量は一般的に20～85重量%、好ましくは40～75重量%である。

## &lt;光開始剤(C)&gt;

使用される光開始剤(C)としては、多数の物質があり得る。具体的な例示としては、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンジル類、ベンジルモノケタール類、フルオレノン、チオキサントン、多核キノン類、アクリジン類及びキナゾリン類の基本骨格から誘導されるもの、及び又、西独国特許公開第3,333,450号明細書に記載されているようなトリクロロメチル-S-トリアジン類、2-ハロメチル-5-ビニル-1,3,4-オキサジアゾール誘導体類、トリクロロメチル-置換ハロオキサゾール類或いはトリハロメチル-含有カルボニルメチレン樹脂類

## 特開平2-135351 (9)

類などが挙げられる。

好みしい光開始剤は光還元性色素類、特に放射線・分解トリハロメチル化合物類、おそらくアクリジン、フェナジン或いはキノサジン光開始剤化合物と結合されたものである。

適当な光還元性色素類は、特にキサンテン、ベンゾキサンテン、ベンゾチオキサンテン、チアジン、ピロニン、ポルフィリン及びアクリジン色素である。色素の量は、層の非揮発性成分に基づき一般的に0.01~10重量%、好みしくは0.05~4重量%、である。

感光性を増大させるために、層はそれ自体光重合性混合物のためとしてのフリーラジカル生成光開始剤用として公知である光分解性のトリハロメチル基を有する化合物を添加して有してよい。このタイプの証明された光開始剤は特に塩素及び臭素、特に塩素、をハロゲンとして含有する化合物である。これらのトリハロメチル基は、芳香族炭素環或いは複素環に直接に或いは完全に共役された鎖を介して結合されることができる。好みしく

は2個のトリハロメチル基を有する基本骨格にトリアジン環類を有する化合物、特にヨーロッパ特許137,452号公報、西獨国特許公開第2,718,259号明細書及び西獨国特許公開第2,243,621号明細書に記載されたものが好みしい。又、それ自体吸光光のスペクトル領域において殆んど吸収を示さない光開始剤、例えば比較的短いメソメリゼーション可能な電子系或いは脂肪族置換基を含有するトリハロメチルトリアジン類などを用いることも可能である。又短波UV領域において吸収する異った基本構造を有する化合物、例えばフェニルトリハロメチルスルホン類或いはフェニルトリハロメチルケトン類例えばフェニルトリプロモメチルスルホンを用いることも可能である。

これらの成分は、一般に、層の非揮発性成分に基づき0.01~10重量%、好みしくは0.05~6重量%、の量で用いられる。

本発明による材料は、好みしくは更に開始剤成分としてアクリジン、フェナジン或いはキノキサ

リン化合物、を含有する。これらの化合物は光開始剤用に公知であり、西獨国特許第2,027,467号明細書及び西獨国特許第2,039,861号明細書に記載されている。この成分の量は同様に0.01~10重量%、好みしくは0.05~5重量%の範囲内である。

スペクトルの可視領域における更に感度の増大が望まれる場合には、それはジベンザルアセトン或いはクマリン型の化合物を添加することによりもたらすことができる。この添加はより解像の高い複写及び混合物の約600nmの波長までのスペクトルの可視領域に対する完全な増感が得られる。この化合物の量は同様に0.01~10重量%、好みしくは0.05~4重量%の範囲内である。

重合開始剤の全量は一般的に0.05~20重量%、好みしくは0.1~10重量%である。

光重合性層は目的用途及び所望特性に応じて各種物質を添加剤として含有してよい。具体的な例としては、単量体の熱重合防止のための抑制剤、

水素供与剤、色素、着色及び未着色顔料、発色剤、定色剤、可塑剤及び逆鎖移動剤などである。

光重合性混合物の光学密度は適当な光吸収性物質(d)により適当に調整される。これらとしては、それらが導入された層がUV光に不透過とされる色素、顔料、UV吸収剤及びUV色素などが含まれる。それらは通常5~40重量%、好みしくは10~30重量%の量で存在する。

上記光重合性混合物に添加されるUV吸収剤及びUV色素の具体的な例示を示す：2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、4-ドテシルオキシ-2-ヒドロキシ-ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシ-フェニル-ベンゾトリアゾール、レゾルシノールモノベンゾエート、オイル(011)オレンジ(C.I.12055)、スークサン(Sudan)オレンジRA(C.I.12055)、キャブラシル(Caprylic)オレンジ(C.I. Acid Orange 60)、スークサン(Sudan)イエロー(C.I. Solvent Yellow 30)、シリウス(Sirius)ライ

## 特開平2-135351 (10)

トイエローRエキストラ (extra) (C. I. 29025)、レマゾール (Remazol) ブリリアントオレンジRR (C. I. 17756)、レマゾールブリリアントオレンジ3R (C. I. 17757)、レマゾールゴールドイエローG (C. I. 18852)、レマゾールイエローRTL (反応性イエロー-24)、ファーストライトイエロー-3G (C. I. 19120)、アストラゾン (Astrazon) イエロー-3G (C. I. 48055)、アストラゾンイエロー-5G (C. I. 48065) 或いはベーシックイエロー-52115 (C. I. 48060)、及び又未だ分類されていない色素アストラゾンオレンジ3R、アストラゾンイエロー-7 GLL、アストラゾンイエロー-GR L 及びアストライエロー-R。アストラゾンオレンジR (C. I. 48040) 及びアストラゾンオレンジG (C. I. 48035) が特に適したものであることが判明した。又顔料色素或いは顔料調剤、例えばパーマネント (Permanent) レッドFGR (C. I.

12370)、パーマネントカーミン (Carmine) FBB (C. I. 12485)、ホスタバーム (Hostaperm) ブルー-B2G (C. I. 74160) 及びレノール (Renol) ブラックG (C. I. 30235) を用いることも可能である。光学密度は又適当に、元々無色である適当な変色剤を用いて調整することもできる。それらは、フリーラジカル生成成分の光分解生成物の作用により染色される。アリールアミン類が典型例として挙げられる。本発明の目的のための適当な代表例としては、単純アリールアミン類、例えば一级、二级或いは三级芳香族アミン類が含まれるのみならず、又、ロイコ色素類も含まれる。実用上有用であることが判明した化合物の具体例としては、ジフェニルアミン、ジベンジルアニリン、トリフェニルアミン、ジエチルアニリン、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、p-トルイジン、ロイコマラカイトグリーン、ロイコクリスタルバイオレット、4, 4'-ビス-ジメチルアミノ-ジフェニルメチルイミン及び4, 4', 4"-トリス

-ジプロピルアミノ-トリフェニルメタンなどが挙げられる。更に適した化合物としては、例えば西獨国特許公開第10 58 B36号明細書によるオキサジアゾール誘導体、6-フェニル-α-ビロン類 (西獨国特許公開第1668358号明細書)、4, 4'-ジベンザルアセトン類、例えば4-ジエチルアミノ-4'-メトキシベンザールアセトン、及びクマリン誘導体、例えば3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリンなどが挙げられる。

一般的に混合物を光重合時に大気酸素の影響から離しておくことが好ましい。混合物を薄い複写層の形態で用いる場合には、酸素に対して不透過性である適当な保護フィルムを塗布するのがよい。これは自己支持性であることができ、複写層の現像前に剥離することができる。この目的のためには、例えばポリエステルフィルムが適している。保護フィルムは、又現像液に溶解され或いは現像時に非硬化領域から少なくとも除去することのできる材料からなおることもできる。この目的のた

めに適した材料は例えばワックス類、ポリビニルアルコール、ポリホスフェート、糖類などである。そのような保護層は通常0. 1~10 μm、好ましくは1~5 μmの厚みを有する。

本発明の混合物を用いて製造される記録材料用に適した層支持体は、例えばアルミニウム、銅、亜鉛、銅及びプラスチックフィルム例えばポリエチレンテレフタレート或いはセルロースアセテートから作られたもの、及び又透明紙或いはガラス板である。好ましい透明層支持体は2軸配向ポリエスチルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートフィルムであり、好ましくはガラス透明性等良品質のものであるのが好ましく、通常約25~250 μmの厚みを有する。通常0. 5~10 μm厚みの光重合性層は、接着促進処理なしでもこれらの膜によく接着し、又その接着性は現像によって損われない。必要に応じて感光性層の接着性は更に支持体に一面或いは二面の接着性・促進被膜を塗布することにより改良することができる。塩化ビニリデン、アクリル酸エステル類及びイタ

## 特開平2-135351 (11)

コンポジの三元重合体がこの目的のために適している（米国特許第2, 627, 088号明細書及び米国特許2, 698, 240号明細書）。米国特許第3, 819, 773号明細書による熱・硬化性アクリレート或いはメタクリレート被膜も又接着剤促進剤として適しており、それらは水性媒体からボリエステルフィルムに塗布され、有機溶媒からその上に塗布される被膜の接着性を改良する。又、ヨーロッパ特許公開第146, 066号公報による架橋酢酸ビニル重合体よりなる接着促進被膜を塗布することも可能である。

本発明の方法は異った目的及び応用分野に対して各種実施態様となる。本発明の光重合性混合物が唯一の感光性層として透明層支持体に適用される場合には、得られる材料は複型フィルムを用いることができ、或いはレーザー照射により画像形成されて記録情報用に適したものとされるか或いは通常のUV・感光性記録材料用の接触露光用のマスクとして用いることができる。

もう一つの実施態様は、透明及び非透明支持体

上の印刷板或いはフォトレジスト材料などの通常の版写材料の製造よりなるものである。ここにおいて、光重合性混合物は、層の相互混合なしに直接にUV・感光性、ポジ作用或いはネガ作用層に適用され、それは異ったバインダー或いは溶媒を用いるか、或いは光重合性層を別の一時的支持体に調製し引続き積層するかのいずれかにより達成することができる。像様露光後、未露光層領域を現像により除去し、残存UV・不透光性、硬化画像領域がUV・感光性ポジ・作用或いはネガ・作用層のUV光による第二の露光における画像ステンシルを通して働く。これらの層を適当に組合せることにより、硬化画像領域の下の層を現像に対して有効に保護することが可能であり、その結果よく現像された画像を单一現像工程において形成することができる。

もう一つの方法は、レーザー照射により像形成することのできるカラーブルーフィングフィルム用に用いるのが好ましい。この実施態様においては、光重合性混合物を、画像ステンシル (image

stencil) を形成するために、4つの基本色シアン (cyan)、イエロー、マジエンタ (magenta) 及びブラックに、例えばヨーロッパ特許公開第0, 182, 031号公報及びヨーロッパ特許第0, 179, 274号公報に記載されるようなネガ・作用或いはポジ・作用カラーブルーフィングフィルムの未被覆表面に塗布される。接着剤層が塗布されたUV・感光性層を受容シート上に積層する。可視スペクトル領域に感光性であり、層合体において最上層を形成する光重合性層の像様露光、及び引続く現像工程に統いてそのUV・照射に対する光学密度が十分に高い画像ステンシルが得られる。この第二のUV・感光性層が今やオリジナル無しに露光により画像様形状において分化されており (differentiated)、一時的支持体膜を剥離し、その下にあるポジ・作用或いはネガ・作用層を現像する。接着剤層は現像により攻撃されない。この方法は、高速UV吸収層が第二の露光後剥離され、従って用意カラー画像の色相が変更されずに保存されるという利益を生ずる。それ

ぞれ、イエロー、シアン、マジエンタ、及びブラックを有する個々の画像が重ね合わされて積層される場合には、色分離が調製されたオリジナルからの真の再生である四色画像が得られる。

本発明による材料の使用可能な感光性は約450~800nm、特に450~650nmであって、このように極めて広範囲に亘るものである。従って、多数の各種光源を用いることができる。点光源及びより大きい領域を照射する光源の両者が共に適している。具体例としては炭素アーカランプ、キセノンアーカランプ、金属ハロゲン化物でドープされてよい水銀蒸気ランプ、UV照射を発生する発光物質よりなる螢光ランプ、アルゴンガローランプ、電子フラッシュランプ、等均フラットライトランプ及びタンクスティン・石英・ヨウ素ランプなどが挙げられる。レーザー光源例えば457nm、476nm、488nm、514nm、528nmに強い発光 (Arレーザー) を有するアルゴンイオン或いはクリプトンイオンレーザーが特に適している。この種の像様露

## 特開平2-135351 (12)

光により光重合体層に接触した画像ステンシルは必要とされず、制御されたレーザー光が層上に直接パターンを形成する。これに関して、本発明による材料の高感度は極めて有利である。

本発明の方法を用いて、近UV領域即ち約450nm未満の波長において強い画像コントラストを示す多くの異なるタイプの複写マスターを製造することができる。公知の複写材料に本発明による混合物よりなる追加の層を適用することにより像様露光に必要とされるエネルギーを実質的に減少させることができる。本発明の高速光重合性層の可視光による像様露光により、良好な適用範囲の露光ステンシルが、より感度の小さい層に対して、その場で得られる。後者は追加のマスターなしにUV光による照射により比較的迅速且つ簡単に露光することができる。必要に応じて、UV吸収性露光ステンシルは、例えばカラーブルーフィング法に関して上記の如くその支持体フィルムと共に剥離することにより或いは適当な選択性溶媒の助けを借りて或いは下のネガ層の現像時

にその未露光、被覆層領域と共にそれを溶解除去することにより取除くことができる。

本発明の露光光重合性層は常法により処理される。層中により良好な架橋を行わせるために、露光後に加熱することが可能である。それらを現像するためには、それらを適当な現像液、例えば有機溶媒しかし好ましくは層の未露光領域を除去する役割を果たす弱アルカリ性水溶液で処理し、基材上に複写層の露光領域を残す。現像液は少量、好ましくは5重量%未満の水溶性有機溶媒を含有してよい。それらは更に湿润剤、色素、塩類その他の添加剤を含有してよい。

以下に本発明を例示の実施態様を参照しながら説明する。重量部(p.b.v.)はgとmlの関係と同一の関係を容積部(p.b.v.)に対して有する。特に断りのない限り、パーセント及び比率は重量部による。

## 例 1

用いた支持体材料は35μm厚みのポリエチレンテレフタレートフィルムのシートであった。そ

れらに下記組成の溶液を塗布した。

2. 87p.b.v.の、ブタノン中酸数190のステレン、n-ヘキシリメタクリレート及びメタクリル酸(10:60:30)の三元重合体の

34. 8%強度の溶液、

450p.b.v.のブタノン中の1モルのトリエタノールアミンと3モルのイソシアナートエチルメタクリレートの反応生成物の31%強度の溶液、

0. 04p.b.v.のアルコール可溶性エオシン(Eosin)(C. I. 45386)、

0. 03p.b.v.の2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(4-スチリルフェニル)-S'-トリアジン、

0. 06p.b.v.の9-フェニルアクリジン、及び0. 20p.b.v.の2, 5-ビス-(4-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール及び

0. 20p.b.v.の4-ジメチルアミノ-4'-メトキシ-ジベンザールアセトン22. 00p.b.v.のプロピレングリコールモノメチルエーテ

ル中。

塗布は、2. 0~3. 2g/mlの異った乾燥層重量が得られるように、スピンドルコーディングにより行われた。フィルムを次いで貯蔵循環キャビネット内で100°Cにおいて2分間乾燥した。それらに次いで15%強度のポリビニルアルコール水溶液(12%の残存アセチル基、k値4)を被覆した。乾燥により約2. 5g/mlの重量を有する被覆層が得られた。得られたフィルムに、その上に示される限りにおいて更に全スペクトルに亘って均一黒化度(濃度1. 57)及び均一吸収率の銀フィルムが更にグレーフィルターとして載置された0. 15%の濃度増加率を有する13ステップの露光ウェッジ下において110cmの距離で5kWのハロゲン化金属ランプを照射した。フィルムの可視光線における感度を試験するために、下表に示すカットオフ透過度を有するショット(Schott)社からの3mm厚のカットオフフィルターを照射ウェッジに載置した。40秒の照射時間後、フィルムを100°Cに1分間加熱した。その

## 特開平2-135351 (13)

後、それらを下記組成の移動現象液浴中で1分間現像し、軽く拭いて水で洗いだ：

8. 5p.b.v.のナトリウムメタシリケート・9H<sub>2</sub>O、
9. 8p.b.v.のNaOH、及び
1. 5p.b.v.のNa<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>×H<sub>2</sub>O、
8. 2p.b.v.の完全に脱塩した水中。

表 1

層重量	グレー フィルター	カットオフ フィルター	ウエッジ ステップ	光学 密度
2.0 g/m <sup>2</sup>	有	—	6	2.3
	無	455	7	
2.5 g/m <sup>2</sup>	有	—	5	2.8
	無	455	6	
3.2 g/m <sup>2</sup>	有	—	5	3.4
	無	455	6	

光学密度は395 nmにおいて光起電力濃度計を用いて測定した。得られたポジブルーフは対応する銀フィルムマスターの代りに通常の市販の予備増感されたポジ・型或いはネガ・型印刷板の完全に架橋されたウエッジステップを40秒の露光後得た：

グレー フィルター	カットオフ フィルター	ウエッジステップ
有	—	3
無	455 nm	2

## 例 3

二軸配向された75 μm厚の接着促進被膜を設けられたポリエチレンテレフタレートフィルムを、2.5 g/m<sup>2</sup>の乾燥層重量が得られるように例1の被覆溶液で被覆した。このフィルムを例1と同様にして処理した。40秒の露光時間後、グレー フィルターの下では7つの架橋ウエッジステップが得られ、455 nmのカットオフフィルターの下では8個のウエッジステップが得られた。

## 例 4

二軸配向された35 μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムを、3 g/m<sup>2</sup>の乾燥層重量が得られるように、例1の被覆溶液でスピンコーティングに空布した。次いで、この層を115℃及

光のための写真マスターとして用いることができる。通常の露光条件下にマスターの明確な画像が印刷板上に得られる。

## 例 2 (比較例)

## 比較例 1

例1の支持体材料に2.5 g/m<sup>2</sup>の乾燥層重量が得られるように下記組成の溶液をスピンコーティングによって塗布した：

2. 87 p.b.v.の例1の三元重合体溶液、
- 0.70 p.b.v.のトリメチロールプロパンートリアクリレート、
- 0.04 p.b.v.のエオシン、
- 0.03 p.b.v.の例1のS-トリアジン、
- 0.06 p.b.v.の9-フェニルアクリジン、
- 0.20 p.b.v.の例1のオキサジアゾール、及び
- 0.20 p.b.v.の例1のジベンザールアセトン、  
20.00 p.b.v.のプロピレングリコールモノメチルエーテル中。

フィルムを例1と同様に処理した。次の数の光

び1. 5 m/分の進行速度で、感光性物質として1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを含有する市販の予備増感されたポジ・型印刷板上に積層した。例1と同様にして、この印刷板をネガマスター及び例1に記載した銀膜を通して露光した。この印刷板を100℃で1分間焼付けた後、被覆フィルムを剥離した。光重合性層の硬化画像部分が板上にUV不透過性ポジ画像マスクとして残ったのに対し、未露光部分は被覆フィルムに付着した。引続きマスター無しに30秒間UV-露光を行った後、キノンジアジド層の可溶性部分を水性・アルカリ性溶液で除去したところ、オリジナルに対してポジの印刷板が得られた。150,000の良好なプリントが得られた。剥離フィルムはポジマスターとして用いることができた。

## 例 5

例1の層支持体材料を2 g/m<sup>2</sup>の乾燥層重量が得られるように下記組成の溶液でスピンコートした：

## 特開平2-135351 (14)

2. 87 p.b.v.の例1の三元重合体溶液、  
 4. 50 p.b.v.の例1の単量体溶液、  
 0. 05 p.b.v.の例1のS-トリアジン、  
 0. 05 p.b.v.の9-フェニルアクリジン、  
 0. 04 p.b.v.のエオシン  
 0. 40 p.b.v.の例1のオキサジアゾール、  
 0. 30 p.b.v.の例1のジベンザルアセトン、

及び

0. 20 p.b.v.のトリス-(4-ジメチルアミノフェニル)メタン、  
 20. 00 p.b.v.のプロピレングリコールモノメチルエーテル中。

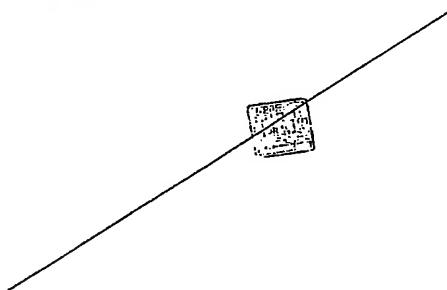
被覆フィルムを乾燥し、例1と同様に被覆層を設けた。例1と同様に30秒間の露光及び現像の結果グレーフィルターを用いて3個の完全に架橋したウエッジステップを得、及びカットオフフィルターを用いて5個の完全に架橋したウエッジステップを得た。

この材料を5kWハロゲン化金属ランプを用いてマスター無しに10分間露光することにより色

が捕獲された。消滅曲線は300~550nmのスペクトル領域に少なくとも3, 2の濃度を示した。ジアゾ層を被覆した通常のネガ作用性平版印刷板及び通常の光重合体板を、上記の如く調製したマスターを通して露光した。得られた印刷フォームはスカムが無く印刷プレスに如何なる調色の微候も示さなかった。

## 例 6

基本色青色、緑色、黄色、紫色及び黒色を有し、下記第1表の組成よりなる(p.b.v.)四つの感光性被覆溶液を調製した。



第 1 表

構成成分	マジック	イエロ	シアン	ブラック
2-メトキシ-エクノール	41.00	41.00	46.50	41.00
ブタノン	41.00	40.99	46.48	41.00
ブチロラクトン	10.00	10.00	-	10.00
ジメチルフタレート	0.75	0.75	0.88	0.75
ジブチルフタレート	0.25	0.25	-	0.25
p-トルエンスルホン酸	-	-	0.18	0.35
スクリップセット (Scripset) 540 <sup>1)</sup>	0.38	2.60	3.15	3.71
スクリップセット (Scripset) 550 <sup>2)</sup>	1.17	-	-	-
加水分解スクリップセット (Scripset) 540	-	-	0.67	-
エス・エム・エー (SMA) 2625 <sup>3)</sup>	-	2.02	-	-
ジアソニウム 塩重結合生成物 <sup>4)</sup>	1.33	1.35	0.70	2.00
フタロシアニンブルー	1.17	-	-	-
イエロー顔料	-	1.04	-	-
シアン顔料	-	-	1.44	-
ブラック顔料	-	-	-	0.94
光学密度	1.1	0.9	1.2	1.5

1) スチレン/モノイソブチルマレート共重合体、酸数400、

2) スチレン/モノイソブチルマレート共重合体、分子量45000、酸数175、

3) スチレン/無水マレイン酸共重合体、分子量1900、酸数220、

4) 1モルの3-メトキシ-ジフェニルアミン-4-ジアソニウム塩及び1モルの4, 4'-ビス-メトキシメチルジフェニルエーテルから調製され、メチレンスルホネートとして沈殿。

色顔料を個々の溶液にブタノン、スクリップセット(Scripset) 540及びそれぞの顔料の分散液の形態で添加した。個々の溶液を75μm厚のポリエチルフィルム(Hellinex 516)よりなる別々の一時的支持体上に必要な光学密度値が達成されるように塗布し、乾燥した。塗重量はマジックに対しては約1.3g/m<sup>2</sup>、イエローに対しては約0.9g/m<sup>2</sup>、マジックに対しては約1.2g/m<sup>2</sup>及びブラックに対しては約1.2g/m<sup>2</sup>であった。78p.b.v.の酢酸-リブチル、

## 特開平2-135351 (15)

1 p.b.v.の高分子可塑剤 (Resoflex R-296) 及び 21 p.b.v.のポリ酢酸ビニル (分子量 100,000) (Movilith 25) からなる接着剤溶液を、12 g/m<sup>2</sup>の乾燥重合を有する接着剤被膜が得られるように、感光性層上に塗布し、乾燥した。ポリエステルフィルムの裏面に例1の感光性組成物を塗布したところ、得られた乾燥重合は 3 g/m<sup>2</sup> であった。この光重合体層にポリビニルアルコールの被覆層を設け、その後黄色材料の接着剤被膜を 180 μm 厚のポリエステル受容シート (Mellinex 3020) に 80°C で積層した。この光重合性層を次いで 480 nm 或いは 514 nm 波長のレーザ光を用いて黄色画像部分に従ってデジタル的に露光するか或いは黄色画像部分に対応する色分離による接触露光により露光した。露光材料を 100°C で 1 分間焼付けた後、例1の現像液を用いて移動浴中で 60 秒間現像した。

非露光領域を溶解除去したところ、下にある感光性ジアゾ層に対して UV 光吸収フォトマスクを得られた。重ねられた画像ステンシルのネガ画像

が、450 nm 未満のスペクトル領域で発光する光による、引続くオリジナル無しの露光により形成された。一時的支持体を剥離し、露光黄色層を有する受容シートを 27°C の温度を有する下記の現像液に 15 秒間浸漬した：

8. 264 p.b.v.の水、  
0. 269 p.b.v.のリン酸モノナトリウム、  
2. 230 p.b.v.のリン酸トリナトリウム ×  
1.2 H<sub>2</sub>O、及び  
8. 237 p.b.v.のテトラデジル硫酸ナトリウム。

非露光黄色領域を現像により溶解除去すると、露光領域が支持体シート上に残った。接着剤層はこれらの二つの現像液によっては侵されなかった。この処理工程に引続き、画像形成材料を過ぎ及び乾燥した。同様にして、シアン、マジンタ、及びブラックを有するフィルムをそれぞれの先行同一色画像上に引続く順序で積層し処理した。最後に、色分離が調製されたオリジナルの真の再生を表わす四色画像が得られた。

## 例 7

マジンタ、イエロー、シアン及びブラックの色を有し、下記第2表よりなる (p.b.v.) 4 つのポジ-型感光性溶液を調製した：



第 2 表

構成成分	シアン	イエロー	マジンタ	ブラック
ジアセトンアルコール	-	11.7	-	-
ブタノン	35.52	34.45	24.23	38.62
ブチロールアセトン	22.60	11.15	24.04	5.74
プロピレンジリコール モノメチルエーテル	34.76	35.21	44.94	48.34
スクリップセット (Scriptset) 540	1.60	2.01	2.15	2.39
エス・エム・エー (SMA) 2625	1.74	1.17	-	0.60
ポリビニルブチラール (ガラス転移温度 65°C)	0.58	0.59	0.67	0.30
例6と同様のジアゾニウム 塩重合生成物	2.09	2.58	2.81	2.72
フタロシアニンブルー	1.11	-	-	-
イエロー顔料	-	1.08	-	-
マジンタ顔料	-	-	1.15	-
ブラック顔料	-	-	-	1.29
光学密度	1.2	1.0	1.4	1.6

## 特開平2-135351 (16)

色顔料を個々の溶液にブタノン、スクリップセット (Scripset) 540及びそれぞれの顔料よりなる分散液の形態で添加した。個々の溶液を、必要な光学密度値が達成されるように75  $\mu\text{m}$ 厚のポリエステルフィルム (商品名メリネックス (Melinex 516)) よりなる別々の一時的支持体上に塗布し、乾燥した。層重量はシアンに対しては約1.23 g/m<sup>2</sup>、イエローに対しては約1.4 g/m<sup>2</sup>、マジンタに対しては約2.0 g/m<sup>2</sup>及びブラックに対しては約1.0 g/m<sup>2</sup>であった。70 p.b.v.のイソプロピルアセテート及び30 p.b.v.のポリビニルアセテート (分子量110,000) よりなる接着剤溶液を、8 g/m<sup>2</sup>の乾燥重量を有する接着剤被膜が得られるよう、感光性層上に塗布し、乾燥した。

ポリエステルフィルムの裏面に例1の感光性組成物を被覆したところ、得られた乾燥重量は3 g/m<sup>2</sup>であった。この光重合体層にポリビニルアルコールの被覆層を設け、その後黄色ブルーフィギング膜の接着剤被膜を180  $\mu\text{m}$ 厚のポリエステル

受容シート (商品名メリネックス (Melinex) 3020) に80°Cで積層した。この光重合性層を次いで488 nm或いは514 nm波長のレーザ光を用いて黄色画像部分に従ってディジタル的に露光するか或いは黄色画像部分に対応する色分離により接触露光により露光した。露光材料を100°Cで1分間焼付けた後例1の現像液を用いて移動浴中で60秒間現像した。

非露光領域を溶解除去したところ、下にある感光性キノンジアジゾ層に対してUV光吸収画像ステンシルが得られた。重ねられた画像ステンシルのボジ画像が、450 nmのスペクトル領域において発光する光でオリジナル無しに引続き露光により生成された。一時的支持体を剥離し、露光黄色層を有する受容シートを27°Cの温度を有する例6に記載した現像液中で15秒間浸漬した。

露光黄色領域を現像により溶解除去したところ、非露光領域が支持体シート上に残った。接着剤層はこれらの2つの現像液によっては攻撃されなかった。この処理に引き続き、画像形成材料を過ぎ、

乾燥した。同様にして、マジンタ、シアン及びブラックの色を有するフィルムをそれぞれの先行する単一色画像上に引続き順序で積層し、処理した。450 nm未満のスペクトル領域における光を用いたオリジナル無しの最終露光後、元の色印象の再生を表わす四色画像が得られた。

出版人代理人 佐藤 一雄

特開平2-135351 (17)

## 第1頁の続き

⑤Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号
C 09 D 11/10	P T R	7038-4 J
G 03 F 3/10		7036-2 H
	B	
7/004	5 1 3	7124-2 H
// C 09 D 4/00	P E N	8620-4 J
4/02	P D V	8620-4 J

⑦発明者 クラウス、ローデ ブラジル国スザーノ - エスペー、ルア、ドクトル、ウイル  
ヘルム、シエーレ、カーサ、8

⑦発明者 ウエルナー、フ拉斯 ドイツ連邦共和国ウースパーデン - ナウロート、エルブ  
ゼンツカー、37

⑦発明者 クラウス、イエルク ドイツ連邦共和国イングルハイム、ウインケラー、シュト  
ラーセ、28

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成9年(1997)6月6日

【公開番号】特開平2-135351

【公開日】平成2年(1990)5月24日

【年通号数】公開特許公報2-1354

【出願番号】特願平1-235508

【国際特許分類第6版】

G03F	7/105	
C08F	2/46	MDH
	20/20	MMV
C09D	11/10	PTR
G03F	3/10	
	7/004	513
// C09D	4/00	PEN
	4/02	PDV

【F1】

G03F	7/105	7055-2H
C08F	2/46	MDH 7442-4J
	20/20	MMV 7824-4J
C09D	11/10	PTR 9272-4J
G03F	3/10	B 8808-2H
	7/004	513 7055-2H
C09D	4/00	PEN 7824-4J
	4/02	PDV 7824-4J

## 手 球 請 正 書

平成 8 年 9 月 10 日

特 許 長 官 殿

## 1. 請求の表示

平成 1 年特許原第 235508 号

## 2. 発明の名称

光重合性混合物、それから作成された記録材料、及びコピーの要適方法

## 3. 請求をする者

本件との関係 特許出願人  
ヘキスト、アクチエングゼルシャフト

## 4. 代理人

(実便手番 100)  
東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号  
協和特許法務事務所内  
〔電話 東京 (3211)2321 大代表〕

6428 井理士 佐藤 一

## 5. 請求金令の日付

発送日 平成 年 月 日

## 6. 請求によりする請求項の数

## 7. 請求の対象

本願書の「特許請求の範囲」及び「発明の客観的説明」の欄

## (8) 明細書第 47 頁第 5 行

「 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ 」を、「 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ 」と補正する。

## (9) 明細書第 50 頁第 6 行

「発光した。」の前に、「40 秒間」を挿入する。

## (10) 明細書第 58 頁第 2 表上から 4 行目

「ブチロールアセトン」を、「ブチロラクトン」に補正する。

## (11) 明細書第 58 頁第 2 表上から 9 行目

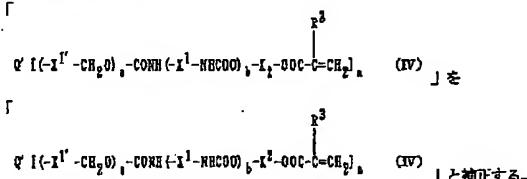
「例 6 と～生成物」を、「ビス-(3-ベンゾイル-4,5,6-トリヒドロキシフェニル)メタンと 2-ジアゾール-1-ナフトール-5-スルホン酸とのエステル」に補正する。

## 8. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を、別紙の通りに補正する。  
 (2) 明細書第 10 頁第 12 行  
 「多価アルコールの」を、「一価或いは多価アルコールの」と補正する。  
 (3) 明細書第 10 頁下から第 3 行～第 11 頁第 3 行  
 「本発明の化合物は、～特徴とする。」を、下記の通りに補正する。  
 「本発明の化合物は、450 nm より下の領域における光を吸収するか或いは  
 発光時に混合物中にそのような吸収範囲を有する化合物を形成する少なくとも 1  
 種の化合物を更に含有しており、この化合物 (d) の濃度を調整してこの範囲における  
 発光混合物の光学密度が 2 μm の厚さにおいて、少なくとも 2.0 とし、  
 より薄い層の場合にはその層の光学密度が 2 以下ではないようにしてあることを  
 特徴とする。」

(4) 明細書第 18 頁下から第 4 行  
 「発光のための」を、「その後の発光のための」と補正する。  
 (5) 明細書第 18 頁第 7 ～ 8 行  
 「一般的に、～である。」を、「一般的に、1 つを超えないこれら置換基において  
 a は 0 であり、すべての置換基において b が 1 であることが好ましい。」と補  
 正する。

(6) 明細書第 22 頁最下行



(7) 明細書第 44 頁下から第 2 行  
 「35 μm 厚みの」の前に、「二軸配向された」を挿入する。

## 特許請求の範囲

1. 必須成分として、  
 (a) 重合体状ペインダー、  
 (b) 少なくとも 1 個の光重合性基を有する、一価或いは多価アルコールのアクリル酸エチル或いはアルカクリル酸エチル、  
 (c) 450 ～ 650 nm のスペクトル領域における光の作用の下に上記化合物 (b) の重合を開始することのできる化合物或いは化合物の組合せ、  
 を含有し、450 nm より下の領域における光を吸収するか或いは発光時に混合物中にそのような吸収範囲を有する化合物を形成する少なくとも 1 種の化合物 (d) を更に含有しており、この化合物 (d) の濃度を調整して、この範囲における発光混合物の光学密度が 2 μm の厚さにおいて、少なくとも 2.0 とし、より薄い層の場合にはその層の光学密度が 2 以下ではないようにしてあることを特徴とする光重合性混合物。

2. 光重合性基がアミノ、尿素、チオ或いはエノール基である請求項 1 に記載の光重合性混合物。

3. 化合物 (c) として光重合性色素を含有する請求項 1 に記載の光重合性混合物。

4. 光重合性色素がキサンテン、チアジン、ピロニン、ポルフィリン或いはアクリジン色素である請求項 3 に記載の光重合性混合物。

5. 化合物 (c) として発光時に上記アクリル酸エチル或いはアルカクリル酸エチルの重合を開始することのできるフリーラジカルを生成する化合物を含有する請求項 3 に記載の光重合性混合物。

6. パインダー (a) が水に不溶性であるが水性 - アルカリ性溶液に可溶である請求項 1 に記載の光重合性混合物。

7. 20 ～ 85 重量% のペインダー (a) 、10 ～ 75 重量% のアクリル酸エチル或いはアルカクリル酸エチル (b) 、0.05 ～ 20 重量% の感光性重合開始剤 (c) 及び 5 ～ 40 重量% の上記化合物 (d) を含有する請求項 1 に記載の光重合性混合物。

8. 膜支持体及び光重合性層を含んでなり、該光重合性層が請求項 1 ～ 7 の

いすれかよりなることを特徴とする光重合性記録材料。

9. 層支持体が透明である請求項8に記載の記録材料。

10. 層支持体の裏面に適用され、450nmより下のスペクトル領域における光に感光性である追加の感光性層を含んでなる請求項9に記載の記録材料。

11. 追加の感光性層が多色プリントの基本色の一つを有する色素或いは顔料を含有し、及びそれが層支持体から受容シートに転移されることのできるものである請求項10に記載の記録材料。

12. もう一つの層が光重合性層の下で支持体の上に設けられ、該層が450nmより下のスペクトル領域の光に対して感光性であり、かつ光重合性層に用いられる現像液に不溶性である請求項8に記載の記録材料。

13. 光重合性層が大気酸素に対して低い透過性を有する被覆層により保護されている請求項8に記載の記録材料。

14. 光重合性層を450nmより上の波長の光を用いて像様露光し、非画像領域を現像液で洗い流し、得られたネガ像を感光層を450nmより下のスペクトル領域の光に露光するためのマスターとして用いることを特徴とする請求項8に記載の記録材料によりコピーを製造する方法。

15. A) 請求項11に記載の感光性材料の光重合性層を450nmより上の波長の光を用いて像様露光し、

B) この材料を露光工程の前あるいは後のいすれかにおいて追加の感光性層と共に、受容シートに複層し、

C) 光重合性層の未露光部分を洗い流し、

D) 追加の感光性層を450nmより低い波長の光を用いて透明層支持体及びマスターとして得く現像された光重合性層を通して露光し、

E) 層支持体を現像光重合性層と共に追加の感光性層から剥離し、

F) 後者を非画像領域を洗い流すことにより保護すること、並びに

工程A)～F)を、その追加の感光性層がもう一つの基本色で染色された更に少なくとも一つの感光性記録材料を用いて繰り返すことを特徴とする多色印刷用カラーブルーフィング方法。